

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 460**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/72** (2006.01)

**G01D 3/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2003 E 03816982 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 1647529**

54 Título: **Método para purificar aguas residuales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.12.2015**

73 Titular/es:

**PEROXYCHEM SPAIN, S.L.U. (100.0%)**  
**C/ Afueras s/n**  
**50784 La Zaida, Zaragoza, ES**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ MARTÍNEZ, JOSÉ M.;**  
**PUENTE DE VERA, FERNANDO;**  
**MONREAL MUÑOZ, LUIS y**  
**VALL ESCALA, PASCUAL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 554 460 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para purificar aguas residuales

**Objeto de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método para purificar aguas residuales, por medio del cual se optimiza la reacción de oxidación de contaminantes orgánicos en el agua residual, a través de la reacción de Fenton.

El objeto de los tratamientos consiste en reducir la demanda de oxígeno química (COD) de los efluentes por medio de oxidación química, incrementando la biodegradabilidad.

La automatización completa en condiciones de seguridad caracteriza el procedimiento.

10 El procedimiento se caracteriza, además, porque la reacción de Fenton que se produce en el reactor se optimiza a una temperatura y una presión dadas y con un catalizador especialmente preparado para incrementar la eficacia del procedimiento, minimizando al mismo tiempo las adulteraciones y los sedimentos.

**Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento, un equipo y reactivos para purificar aguas residuales, en base a la reacción de Fenton.

15 A pesar de los importantes logros en la búsqueda de una mayor eficacia y productividad en los procesos químicos implicados en la biodegradabilidad, el tratamiento de efluentes industriales que contienen contaminantes orgánicos sigue siendo un serio problema por resolver.

20 Existe una gran preocupación en la búsqueda de alternativas económicas que permitan una degradación efectiva de la carga orgánica y su toxicidad. Una alternativa especialmente relevante es el tratamiento químico con agentes que transforman contaminantes orgánicos en compuesto inocuos, dióxido de carbono y agua, usando un proceso de oxidación.

En el año 1894, Fenton descubrió la oxidación de moléculas orgánicas en solución acuosa por agregación simultánea de un catalizador de hierro y peróxido de hidrógeno soluble en agua (Walling, c., "Fentons reagent revisited" Accounts of Chemical Research, Vol. 8, No. 5, 125-131 (1977).

25 La reacción de Fenton (peróxido de hidrógeno en presencia de sales de hierro) consiste en la oxidación de material orgánico contenido en efluentes usando radicales hidroxilo de la descomposición controlada de agua oxigenada como factor oxidante. El hierro actúa como activador del peróxido de hidrógeno, creando radicales hidroxilo con un potencial de oxidación mayor que permanganato.



30 La reacción de Fenton degrada el material orgánico en compuestos más y más simples hasta alcanzar el contenido final de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La reacción general es la siguiente:



35 El consumo estequiométrico de  $\text{H}_2\text{O}_2$  depende de la molécula orgánica por oxidar que define la demanda de oxígeno química (COD). La presencia en el efluente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  libre y cloruros interfiere en el análisis de COD, que hace conveniente el uso de TOC (carbono orgánico total) como análisis de control.

40 En los documentos de patente, la purificación de aguas residuales usando la reacción de Fenton se describe, por ejemplo, como patente europea con número de publicación EP0022525, en donde se describe un proceso para disminuir la demanda de oxígeno química de efluentes tratándolos con peróxido de hidrógeno y en presencia de un metal de transición.

En la patente japonesa con número de publicación JP56113400, se describe un tratamiento de aguas residuales que descompone material orgánico, añadiendo sales de hierro y peróxido de hidrógeno, y calentando a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ - $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante más de 60 min., agitando, después de tratar con una resina de intercambio aniónico, donde se absorben las sustancias descompuestas.

45 El documento DE 4314521 describe un proceso para operaciones (dis)continuas para purificar aguas contaminadas de desechos industriales con material orgánico, por medio de la adición de peróxido de hidrógeno y un catalizador homogéneo, preferentemente reactivo de Fenton. La reacción se lleva a cabo a  $35\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$ .

El procedimiento, el equipo y los reactivos de purificación de la presente invención optimizan la oxidación de contaminantes orgánicos en aguas residuales con condiciones ventajosas para el tratamiento de tasas de flujo que podrían ser altas.

5 El documento US 6576144 revela un proceso para purificar aguas residuales, en base a la reacción de Fenton, que comprende: tratar aguas residuales con peróxido de hidrógeno y un catalizador (Fe, Cu, EDTA) en un reactor principal a una presión de entre 1 y 1,5 kg/cm<sup>2</sup>, con un tiempo de residencia de 60 minutos.

El documento US 4770773 revela un proceso en el que la reacción de Fenton se lleva a cabo a temperatura ambiente.

10 El documento US 4693833 revela un proceso para descomponer contaminantes orgánicos en desechos radiactivos a una temperatura baja de 60 °C-90 °C, usando peróxido de hidrógeno en presencia de iones cobre.

### **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a un método para purificar aguas residuales.

15 La instalación tiene cuatro zonas que están asociadas con cuatro etapas que, a lo largo del informe, se diferenciarán usando letras; zona A, de preparación de efluentes, zona B de preparación de reactivos, zona C de reacción, zona D de neutralización y filtración.

En la zona A, el efluente se recolecta y se homogeneiza con agitación o recirculación, el pH se ajusta y, usando dos intercambiadores de calor, se produce un aumento de la temperatura, hasta obtener aquella requerida en el reactor.

20 En el primer intercambiador de calor de efluente-efluente usando un diseño economizador, la temperatura del efluente no tratado aumenta, al mismo tiempo que el efluente que abandona el reactor y pasa al tanque de neutralización reduce su temperatura.

25 En la zona B, se preparan los reactivos, el 35% de peróxido de hidrógeno y el catalizador específicamente preparado para optimizar el proceso de oxidación; este catalizador está formado por sales de metal, ácido orgánico y un agente complejante, y se unirán con el efluente que proviene de la zona Z en la línea de alimentación del reactor. El agente acidificante se añadirá al tanque homogeneizador y el agente alcalinizante al tanque de neutralización para obtener el pH requerido.

En la zona C, se ubica el reactor. El 35% de peróxido de hidrógeno y el catalizador de la zona B, y el efluente de la zona A entran en el reactor a través de la línea de suministro.

En el reactor, la reacción de oxidación del material orgánico tiene lugar con el peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores de metal.

30 La reacción de Fenton en el reactor se produce a una presión absoluta de entre 1 kg/cm<sup>2</sup> y 1,5 kg/cm<sup>2</sup>, y a una temperatura de entre 110 °C y 120 °C.

El efluente una vez tratado y enfriado se conduce a la zona D, a un tanque de neutralización en el que el pH aumenta a más de siete, causando la precipitación de los hidróxidos.

35 Una bomba envía el agua desde el tanque de neutralización hasta un filtro posterior o clarificador, separando el residuo sólido del efluente tratado.

Se llevan a cabo automáticamente controles de seguridad.

40 A lo largo del procedimiento, los componentes y las condiciones se seleccionan de modo tal que no afecten adversamente la operación del reactor o violen las limitaciones físicas del reactor. En el procedimiento, todas las variables que afectan la seguridad se miden continuamente y se operan alarmas de predetención o de detención de emergencia.

### **Descripción de los dibujos**

El presente informe descriptivo se suplementa con un conjunto de dibujos, ilustrativos y nunca limitativos del ejemplo preferido de la invención.

La Figura 1 muestra un diagrama del procedimiento.

### **45 Forma de realización preferible de la invención**

La presente invención se refiere a un método para purificar aguas residuales, donde la Figura 1 muestra un diagrama del método necesario para llevar a cabo el tratamiento de aguas residuales, usando una reacción de Fenton, con una cantidad de condiciones especiales, siempre preservando las condiciones de seguridad.

## ES 2 554 460 T3

El procedimiento se divide en cuatro etapas, A, de preparación de efluente, B, de preparación de reactivo, C, de la reacción y D, de neutralización D y filtración, que se corresponden con cuatro zonas diferenciadas, A, B, C, D, en la instalación.

Descripción de la instalación y del equipo:

- 5 La instalación muestra cuatro zonas diferentes:

Zona (A) de la preparación de efluentes.

Esta es la zona en la que el efluente se recolecta en el tanque homogeneizador (1), donde es homogeneiza usando un agitador (1.1) o por recirculación por medio de una bomba (1.4).

- 10 En el tanque homogeneizador (1), se lleva a cabo el primer ajuste del pH en un intervalo entre 2-5, añadiendo agentes acidificantes desde el tanque de almacenamiento de agente acidificante (10.1), el control del pH se lleva a cabo por medio de una derivación (1.2) que une dos pHímetros que se comparan continuamente, de modo que el control del pH es redundante.

- 15 El volumen del tanque homogeneizador (1) debe ser más de tres veces el volumen del reactor de oxidación principal (12), un reactor que se mencionará más adelante, en el caso de la eventualidad de una evacuación de él, debido a lo cual el tanque homogeneizador (1) tiene un indicador de nivel (1.3).

En la salida del tanque homogeneizador (1), se ubican las bombas duplicadas (2, 3) que recolectan el efluente del tanque homogeneizador (1), y ellas lo impulsan hacia el reactor de oxidación principal (12) por tratar. Detrás de las bombas, se ubica un flujómetro (13), que mide la tasa del flujo.

- 20 Antes de que el efluente alcance el reactor de oxidación principal (12), se debería alcanzar la temperatura de reacción que estar en un intervalo de 110 °C a 120 °C. El economizador (4) causa un aumento primario de la temperatura, hasta 85 °C, en las aguas por tratar, debido al intercambio de calor con el efluente tratado que viene del reactor de oxidación principal (12) que está a 115 °C, este efluente a su vez reduce la temperatura, hasta 45 °C, antes de alcanzar el tanque de neutralización (6).

- 25 Un segundo vapor termal o intercambiador de aceite (5) eleva la temperatura del efluente hasta obtener la temperatura requerida en el reactor de oxidación principal (12), una temperatura que debe estar en el intervalo de 110 °C a 120 °C, con preferencia, 115 °C.

Los materiales de construcción de los intercambiadores (4 y 5) se seleccionan de entre aceite inoxidable 904, grafito, titanio-paladio, hastelloy e inconel.

Zona (B) de preparación del reactivo

- 30 En esta zona (B), se ubica un área (8) de preparación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que implica un H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35% del tanque de almacenamiento (8.1), una válvula de control de suministro de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8.3), una bomba dispensadora de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8.2) que limita la tasa de flujo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hasta un máximo del 10% de la tasa de flujo de trabajo de la planta purificadora; el área de agente alcalinizante (9) que incluye un tanque de agente alcalinizante (9.1) y una bomba dispensadora para este agente alcalinizante (9.2); el área de agente acidificante (10) que incluye un tanque de almacenamiento de agente acidificante (10.1) y una bomba dispensadora para este agente acidificante (10.2); y el área de preparación de catalizador (11) que tiene un tanque de polietileno (11.1) para la preparación de la solución de catalizador, un tanque (11.2) para dispensar la solución catalizadora y una bomba dispensadora de solución catalizadora (11.3), donde el catalizador consiste principalmente en sales metálicas. La composición del catalizador se especificará más adelante.

- 40 En la línea dispensadora de catalizador (11.5), se ubica un flujómetro (11.4) que, en el caso de que la solución catalizadora no entre en el reactor de oxidación principal (12), permite una detención inicial y una alarma por producir.

- 45 Las bombas propulsoras de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de catalizador (8.2, 11.3) conducen el dispendio a la línea de suministro (12.1) del reactor de oxidación principal (12). La bomba de agente alcalinizante (9.2) conduce el dispendio al tanque de neutralización (6) y la bomba de agente acidificante (10.2) conduce el dispendio al tanque homogeneizador (1).

Zona (C) de reacción

El reactor de oxidación principal (12) debe asegurar la suficiente residencia de los reactivos en su interior, y para este fin, tiene un control del nivel (12.3) que regula la válvula (12.9) ubicada en la línea de salida (12.10). El tiempo de residencia en el reactor de oxidación principal (12) es de 60 minutos.

- 50 El reactor de oxidación principal (12) tiene un control de presión (12.6) que libera los gases y vapores generados a un burbujeador.

El reactor de oxidación principal (12) tiene una línea de vapor o nitrógeno (12.4) que, de acuerdo con una secuencia establecida, purga el reactor de oxidación principal (12), para evitar la formación de mezclas explosivas y para evitar el riesgo de distensión. La entrada de nitrógeno o de vapor es controlada por una válvula de inertización (12.8).

5 El reactor de oxidación principal (12) tiene una válvula de vaciado automático (12.7) que abre, en casos de emergencia, y vacía el reactor de oxidación principal (12) en el tanque homogeneizador (1).

El reactor de oxidación principal (12) tiene una válvula (12.9) para el control del nivel del reactor de oxidación principal (12).

El material de construcción del reactor de oxidación principal (12) puede ser acero inoxidable 904 o acero al carbono esmaltado en su interior, o acero al carbono con Teflón recubierto en su interior.

10 Los conductos de agua a una temperatura de más de 60° están recubiertos con Teflón en su interior, o se fabrican de acero inoxidable 904, o se fabrican de titanio-paladio.

El reactor de oxidación principal (12) tiene un agitador (12.2) que se inicia cuando el nivel en su interior es superior al 30%. Si el agitador (12.2) del reactor de oxidación principal (12) se tiene, el procedimiento no puede funcionar.

15 El efluente abandona el reactor de oxidación principal (12) por medio de una línea de salida (12.10) que lleva el efluente al economizador (4). El nivel del reactor de oxidación principal (12) es controlado por medio de un bloqueo PID que controla una válvula (12.9) para este fin.

Zona D de neutralización y filtración

El efluente una vez tratado y enfriado es llevado al tanque de neutralización (6) con el agitador (6.1).

20 En dicho tanque, el pH se incrementa a más de 7 por medio de la adición de NaOH u otro agente alcalinizante proveniente del tanque de almacenamiento de agente alcalinizante (9.1), provocando la precipitación de hidróxidos de metal. El tanque de neutralización (6) tiene un controlador de pH (6.2) y otro para el nivel (6.3).

Una bomba (6.4) envía el licor desde el tanque de neutralización (6) hasta un filtro de vela (7). Después del filtro de vela (7), hay un tubo de salida (7.2) para el efluente y otro tubo de salida (7.1) para la recolección de residuos.

25 La separación del efluente y el residuo sólido también se puede llevar a cabo en un tanque de sedimentación en capas o estático o usando filtración con bolsa.

Las características limitativas del tratamiento del efluente son:

	pH	indiferente
	tasa de flujo, m <sup>3</sup> /h	100 l/h hasta 100 m <sup>3</sup> /h
	sulfato de sodio, g/l	máximo 40 gm/l
30	cloruro de sodio, g/l	máximo 200 gm/l
	TOC, g/l	máximo 15 gm/l
	COD, g/l	máximo 40 gm/l
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	máximo 40 gm/l
	sólidos en suspensión	máximo 500 gm/l

35 Para efluentes cuya concentración de material orgánico es mayor que el valor de 40 gm/l en COD, se proporciona una dilución en el tanque de homogeneización.

Inicio

La primera etapa del procedimiento es el inicio del sistema, en el cual se consideran diferentes transitorios, hasta alcanzar las condiciones normales en todo el equipo.

40 En el inicio, se evalúa una serie de parámetros para confirmar que están dentro de los intervalos operativos. Durante esta fase, el efluente se hace recircular al tanque homogeneizador (1), dado que el tratamiento no existe. El pH debería estar en el intervalo de trabajo, 3-4, y el control de una serie de parámetros comienza, cuyo ajuste erróneo determina la no autorización del inicio, así como parámetros de detención de emergencia y controles automáticos del procedimiento.

## ES 2 554 460 T3

Las alarmas que evitan el inicio son los niveles de los diferentes depósitos y tanques, y los valores del pH de los diferentes puntos del procedimiento:

- alto nivel del tanque de homogeneización 60%,
- bajo nivel del tanque de homogeneización 20%,
- 5 - alto nivel del tanque de neutralización 50%,
- bajo nivel del tanque de neutralización 10%,
- ajuste de homogeneización alto pH 5,0,
- ajuste de homogeneización bajo pH 2,0,
- tanque de neutralización pH alto 9,0,
- 10 - tanque de neutralización pH bajo 7,0.

Parámetros de interés para el control del procedimiento de purificación:

Los parámetros de detención de emergencia, de detención completa de la instalación son: alta temperatura del reactor de oxidación principal (temperatura mayor a 125 °C), alta presión del reactor de oxidación principal (presión mayor a 1,5 kg/cm<sup>2</sup>) y que excede un tiempo máximo de detención preconfigurado, 600 seg.

- 15 Parámetros de secuencia automática que se activan en el inicio: control del PH del homogeneizador PID (Proportional Integral-Derivative), 3,0, (regula el dispendio de ácido), temperatura de PID en el interior del reactor 115 °C, regula el calentamiento a través del intercambiador 5, reactor de nivel PID (100%), regula la abertura de la válvula 12.9, reactor de presión PID 1,0 bar, regula la abertura de la válvula 12.5.

- 20 Temperatura de la purga al inicio mayor que 50 °C, temperatura permitida al inicio 105 °C, temperatura de purga en proceso inferior a 110 °C, temperatura del reactor baja en detención repentina 60 °C, nivel de reactor bajo 30%.

El agitador del reactor (12.2) no se inicia en un nivel inferior al 30%, evitando que el reactor de oxidación principal (12) opere a un nivel inferior. Al momento en que la temperatura del efluente dentro del reactor de oxidación principal (12) sobrepasa los 50 °C, el control del ordenador y el programa de bloqueo abren la válvula de purga inertizante de nitrógeno o vapor (12.8) y la inertización se mantiene hasta alcanzar 110 °C.

- 25 Una vez alcanzada la temperatura aprobada para el inicio (105 °C), la planta puede comenzar con la purificación. Para este fin, el procedimiento debe ser autorizado. Comienza el dispendio de reactivos, catalizadores y peróxido de hidrógeno en la línea de suministro (12.1) del reactor de oxidación principal (12). Después de treinta minutos, detiene la recirculación al tanque de homogeneización (1) y el efluente tratado es enviado al tanque de neutralización (6).

- 30 Tras completar exitosamente la operación de "inicio", quedará en una condición de "planta operativa". Al momento en que se autoriza el inicio, se activan una serie de alarmas de predetención de emergencia, que son las siguientes:

- baja temperatura del reactor, 100 °C,
- dispendio de catalizador interrumpido,
- pH alto, 5,0 en el tanque de homogeneización,

- 35 - pH bajo, 2,0, en el tanque de homogeneización,

- diferencia de medición entre 2 pHímetros,
- máximo nivel del reactor, 95%,
- alto nivel del reactor, 90%,
- bajo nivel del reactor, 30%,

- 40 - bajo o ningún flujo de efluente,

- baja relación de efluente/H<sub>2</sub>O, inferior a 8 con una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superior al 4,4%,
- agitador del reactor detenido.

Cuando la temperatura del efluente excede los 110 °C, el programa cierra la válvula de inertización (12.6). Por encima de dicha temperatura, los valores reales generados en el efluente inertizan los reactores, Si la temperatura

cae a menos de 110 °C, la inertización se vuelve a iniciar. Si la temperatura cae a menos de 100 °C, se activa la alarma de detención inicial debido a la baja temperatura en el reactor principal (12).

#### Fase permanente

5 A pesar de que en esta subsección, cada una de las etapas se vuelve a evaluar, en esta descripción de la fase permanente, se describirán los valores de las diferentes variables y composiciones que participan en el procedimiento de purificación.

En la fase permanente o de "planta operativa", el efluente se homogeneiza en el tanque de homogeneización (1) y hay un ajuste del pH primario y un control, usando una derivación (1.2), en el intervalo de 2 a 5.

10 El efluente incrementa la temperatura en los intercambiadores de calor (4 y 5) hasta alcanzar un intervalo de 110 °C-120 °C, con preferencia, 115 °C, y antes de ingresar en el reactor de oxidación principal (12), se mezcla con el peróxido de hidrógeno y el catalizador en la línea de suministro (12.1) del reactor de oxidación principal (12).

El efluente junto con el catalizador y el peróxido de hidrógeno ingresa en el reactor de oxidación principal (12), llevando a cabo la reacción de oxidación de modo continuo y con ayuda de un agitador (12.2).

15 En el reactor de oxidación principal (12), tiene lugar la reacción de oxidación del material orgánico con el peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores de metales. En el caso de que el efluente no entre en el reactor de oxidación principal, se producen una detención inicial y una alarma, la no entrada del efluente se mide a través de un flujómetro (13) ubicado inmediatamente antes del economizador (4). Si el flujo de efluente cae a menos de un valor prefijado, determinado por la mitad del volumen del reactor de oxidación principal, la planta pasa del estado de predetención o detención inicial. Las bombas de propulsión de efluente (2, 3) tienen una tasa de flujo nominal igual a dos veces el volumen del reactor de oxidación principal (12), evitando de este modo una reducción excesiva en el tiempo de reacción. Existe un sistema de seguridad en el interior del reactor de oxidación principal (12) por medio del cual una presión superior a 3,5 kg/cm<sup>2</sup> hace que se abra una válvula de seguridad (12.5) o disco de ruptura, instalado para tal fin.

25 Las condiciones de temperatura en el reactor de oxidación principal (12) están en el intervalo de 110 °C a 120 °C y las condiciones de presión están en el intervalo de 1 kg/cm<sup>2</sup> a 1,5 kg/cm<sup>2</sup>.

30 La formulación del catalizador consiste en los siguientes compuestos: hierro II, en una concentración entre el 2% y el 30% en forma de sulfato ferroso o cloruro ferroso; cobre II, en una concentración entre el 1% y el 10% en forma de sulfato de cobre; ácido orgánico, seleccionado de ácido tartárico, ácido oxálico o ácido cítrico, en una concentración del 1% hasta el 10%; agentes complejantes de hierro, tales como EDTA y/o HDPE en una concentración del 1% hasta el 5%; ácido fosfórico, clorhídrico o sulfúrico, para ajustar el pH hasta un intervalo entre 1 y 2. Dicho catalizador se dispensa en una concentración del 0,01% al 1% de la tasa de flujo total por tratar.

La temperatura de reacción en el reactor de oxidación principal (12) se mantiene usando un control duplicado por sondas PT-100.

35 El efluente una vez tratado en el reactor de oxidación principal (12) y enfriado en el economizador (4) hasta 45 °C se conduce al tanque de neutralización (6). En dicho tanque, el pH se incrementa a más de 7 por medio de la adición de NaOH u otros agentes alcalinizantes causando la precipitación de hidróxidos de metal. En el tanque de neutralización (6), se ubican un controlador del pH (6.2) que asegura que el intervalo del pH está entre 7 y 9, y un controlador de nivel (6.3).

40 En la salida del tanque de neutralización, las bombas (6.4) envían las aguas hacia el filtro (7) o después del tanque de sedimentación.

#### Detención normal de la instalación

45 Esta etapa tiene la finalidad de la seguridad al detener la planta y sin producir agua no tratada. La detención de la planta es un procedimiento automático. El sistema de control ejecuta las siguientes acciones: cierra la válvula de paso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8.3) y la bomba de suministro de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8.2) para el suministro del catalizador de la bomba de catalizador (11.3). Neutraliza los bloqueos que llevan a una predetención de emergencia; deshabilita el bloqueo de calentamiento; abre la válvula de inertización de purga automática de nitrógeno o vapor (12.8).

Se inicia un cronómetro (tiempo de inicio de recirculación de efluentes) y, cuando transcurrió el tiempo predeterminado, el sistema de control desvía el efluente al tanque de homogeneización (1).

50 Cuando la temperatura dentro del reactor de oxidación principal (12) es inferior a 60 °C, se dispara la siguiente acción: la válvula de vaciado del reactor (12.7) se abre al 100%, la bomba de efluente (2 y ) se detiene, el agitador del reactor (12.2) se tiene, el controlador del nivel del reactor (12.3) se desactiva, que abandona la válvula (12.7) en posición abierta manual, el controlador de la presión del reactor (12.6) se desactiva, que abandona la válvula de seguridad (12.5) en posición abierta manual, las válvulas de vaciado del reactor (12.5, 12.7, 12.9) quedan en posición segura (abierta), la válvula de inertización (12.8) se cierra automáticamente.

Se llevan a cabo controles de seguridad de forma automática.

En el procedimiento, todas las variables que afectan la seguridad se miden de forma continua y se operan alarmas de predetención y detención de emergencia.

#### Predetención de emergencia

- 5 Esta etapa tiene la finalidad de la seguridad, al detener la planta en el caso de que ocurra una condición operativa irregular, lo que causaría un mayor riesgo.

Existe una serie de señales que no se consideran de riesgo inmediato o son solucionables en un espacio de tiempo breve, señales que causan alarmas iniciales de una detención inicial o predetención de emergencia.

Elas son:

- 10 - temperatura inferior a 100 °C (a menos de 100 °C, la reacción se lentifica), el peróxido de hidrógeno no reacciona con el riesgo de acumulación y descomposición violenta que eso conlleva,

- 15 - pH de efluentes fuera del intervalo. A menos de pH 2, la reacción se lentifica, con un pH alto, de más de 5, existe un riesgo de precipitación de los hidróxidos de metal, inhibiendo la reacción de oxidación, otro parámetro de control que gobierna una alarma es una diferencia de medición de 0,3 unidades entre 2 pHímetros. Dado que el tiempo de residencia de los efluentes en los reactores es de 60 min, no es completamente necesario un ajuste inmediato del pH de los efluentes. Por esta razón, una desviación en los valores aceptables del pH no produce una acción inmediata, sino después de un tiempo, determinado por una serie de cronómetros, cuando el pH se vuelve demasiado alto o demasiado bajo, las alarmas de detención inicial no se activan hasta que haya pasado cierto tiempo, estos cronómetros tienen la finalidad de actuar como un tampón durante una fluctuación breve del pH,

- 20 - alta concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, esto conlleva un riesgo de proporcionar peróxido de hidrógeno en mayor concentración con la posibilidad de crear mezclas explosivas dentro de los reactores. La concentración máxima de peróxido de hidrógeno permitida es del 35%, un segundo control del peróxido de hidrógeno por medio de la bomba dispensadora de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8.2) que no puede suministrar más flujo que el 10% del flujo de descarga, el dispendio de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> también es controlado con una válvula de control (8.3) y una válvula de retención,

- 25 - altos o bajos niveles en los reactores,

- baja tasa de flujo de efluente. El tratamiento de un bajo volumen de efluentes puede ser ineficaz. El flujómetro (13) ubicado antes del economizador (4) mide la tasa de flujo de efluente, si es de menos de la mitad del volumen del reactor o si no existe, tiene lugar una detención inicial,

- 30 - una baja relación de efluentes/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> forzarán un suministro excesivo de peróxido de hidrógeno con el riesgo de formación de mezclas explosivas. Si este es el caso, actuará diluyendo más los efluentes.

- agitación en el tanque de homogeneización (1), en el tanque de neutralización (6) y en el reactor (12) se reduce. Los agitadores siempre deberán tener una fuerte agitación que evite la separación de fases, que podrían producir mezclas explosivas debido a la combinación de material orgánico y peróxido de hidrógeno,

- 35 - baja tasa de flujo de catalizador, la ausencia de catalizador inhibe la reacción. Si el dispendio de catalizador se interrumpe, se activa la alarma predetención de emergencia.

Estas señales causan una "predetención de emergencia", es un corte de suministro de H<sub>2</sub>O, al cerrar una válvula (8.3), corte de suministro de catalizador por cierre de una válvula (11.6), inicio de un cronómetro, activación de una alarma y apertura de una válvula de inertización (12.8) y, en el caso de una anomalía, no autoconexión dentro de un tiempo predeterminado, producen la acción de "detención de emergencia".

#### 40 Detención de emergencia

La "detención de emergencia" implica que el sistema de control pase por todas las válvulas (8.3, 11.6, 12.8, 12.5, 12.7, 12.9), bombas (2, 3, 8.2, 9.2, 10.2, 11.3, 6.4) y agitadores (1.1, 12.2, 6.1) a la "posición segura"; todas estas acciones pretenden descargar el reactor de oxidación principal (12) en el tanque de homogeneización (1), usando una válvula de descarga rápida (12.7) proporcionada para tal fin, al mismo tiempo que se detiene su suministro de efluente y el dispendio de todos los reactivos, y se activa la inertización con vapor o nitrógeno.

- 45 Una "detención de emergencia" no sólo ocurre porque no se resolvió una anomalía que implica una predetención dentro de un tiempo dado de 600 seg., sino porque la temperatura del reactor de oxidación principal (12) es mayor que un valor predeterminado, 125 °C, esta elevada temperatura en los reactores puede acelerar la reacción y volverse incontrolable con los riesgos que ello conlleva, debido a que la presión del reactor de oxidación principal (12) es mayor que un valor predeterminado, 1,5 kg/cm<sup>2</sup>, una presión excesiva puede ser indicativa de una descomposición abrupta de que el sistema instalado para tal fin no es capaz de evacuar o porque un pulsador



proporcionado para tal fin se activa manualmente o la detención de emergencia es activada por un sistema de control.

Existe un sistema de seguridad en el interior del reactor de oxidación principal (12) por medio del cual una presión superior a  $3,5 \text{ kg/cm}^2$  causa la apertura de una válvula de seguridad (12.5) o disco de ruptura, instalado para tal fin.

- 5 Las variaciones en los materiales, la forma, el tamaño y la disposición de las partes componentes, descritas en una forma no limitativa, no alteran la naturaleza esencial de esta invención, siendo suficiente para su reproducción que sean realizadas por un experto.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de oxidación de contaminantes orgánicos en aguas residuales por medio de la reacción de Fenton, caracterizado porque tal reacción tiene lugar a una presión absoluta de  $1 \text{ kg/cm}^2$  a  $1,5 \text{ kg/cm}^2$  y a una temperatura de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 5 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde tal reacción tiene lugar a  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ .
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde tal reacción tiene lugar a un pH de entre 2 y 5.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador empleado en la reacción de Fenton está compuesto por una sal de metal, un ácido orgánico y un agente complejante.
- 10 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la sal de metal se selecciona del grupo que consiste en sulfato ferroso, cloruro ferroso y sulfato de cobre.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el ácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido tartárico, ácido oxálico y ácido cítrico.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el agente complejante se selecciona del grupo que consiste en EDTA y HDPE.

15

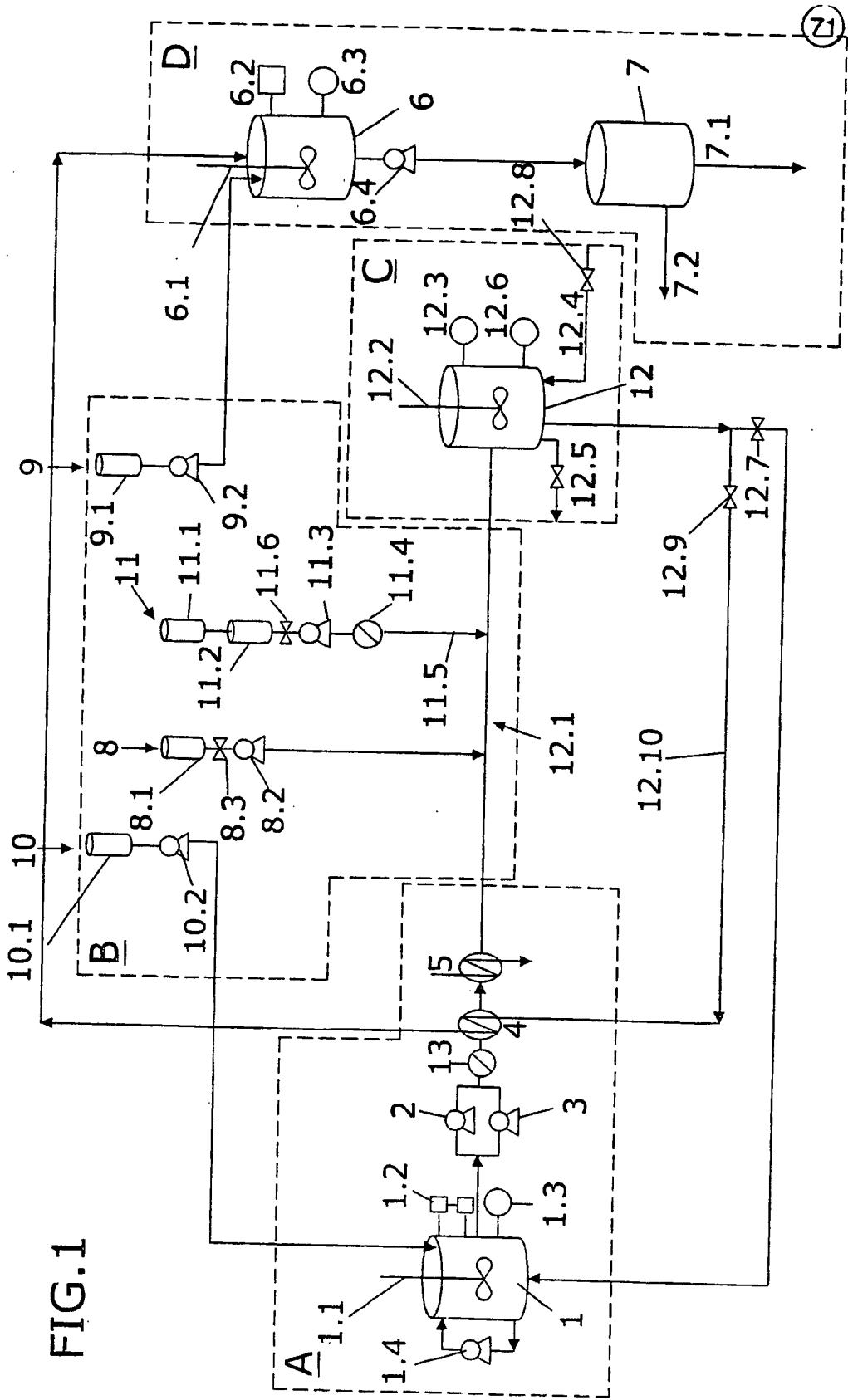


FIG.1